

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.

10

Aus der US-A-4 380 600 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man wasserlösliche Monomere, die wasserlösliche Polymere bilden, in einer wässrigen Lösung mindestens eines anderen Polymeren wie Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon oder Stärke, in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert. Die wässrige Lösung des anderen Polymeren, die bei der Polymerisation vorgelegt wird, enthält 3 bis 150 Gewichtsteile des wasserlöslichen Polymeren. Die Menge der bei der Polymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren wie Acrylsäure, Natriumacrylat oder Acrylamid, beträgt 10 bis 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Wasser. Um die Stabilität der so erhältlichen wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren zu erhöhen, kann man die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart von oberflächenaktiven Mitteln und bei Bedarf auch noch in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen Salzen wie Natriumchlorid oder Kaliumsulfat durchführen.

15

Aus der EP-A-0 183 466 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren bekannt, wobei man die wasserlöslichen Monomeren in einer wässrigen Lösung polymerisiert, die ein Salz z.B. Ammoniumsulfat, und ein polymeres Dispergiermittel enthält, z.B. Polyole, Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht bis zu 600, kationische oder anionische Polyelektrolyte. Mit Ausnahme von Homopolymerisaten aus speziellen kationischen Monomeren können nach diesem Verfahren keine Homopolymerisate von ionischen Monomeren hergestellt werden, vgl. EP-A-0 183 466, Seite 5, Zeilen 2 bis 6. Wie die Beispiele zeigen, kann man jedoch Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure herstellen.

20

Aus der US-A-5,605,970 ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von hochmolekularen anionischen Polymeren bekannt. Bei diesem Verfahren polymerisiert man eine wässrige Lösung von Acrylsäure unter Zusatz von 2 bis 20 Gew.-% Ammoniumsulfat, Glyzerin, Ethylenglykol und eines niedrigmolekularen Terpolymeren aus 66 Mol-% Acrylsäure, 22 Mol-% Natriumacrylat und 12 Mol-% Ethylhexylacrylat in Gegenwart von 3 bis 14 Mol-% Ethylhexylacrylat und einem Polymerisationsinitiator

bei einem pH-Wert unterhalb von 4,5 unter Bildung einer wässrigen Dispersion eines hochmolekularen Terpolymerisates aus Acrylsäure, Natriumacrylat und Ethylhexylacrylat. Das Terpolymerisat wird nach dem Abkühlen isoliert. Bei dem bekannten Verfahren ist es unerlässlich, ein anorganisches Salz und ein hydrophobes Monomer wie Ethylhexylacrylat, einzusetzen. Dadurch werden aber die Eigenschaften der anionischen Polymerisate in unerwünschter Weise verändert.

Außerdem sind wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von N-Vinylcarbonsäureamiden bekannt. Sie werden gemäß der Lehre der WO-A-03/046024 durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigem Medium in Gegenwart von polymeren Stabilisatoren wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylimidazol oder Polydiallyldimethylammoniumchlorid, hergestellt oder durch Polymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden in wässrigen Lösungen erhalten, die hohe Konzentrationen an anorganischen Salzen aufweisen, vgl. die Beispiele in der EP-B-0 984 990.

Aus der WO-A-97/34933 sind wässrige Dispersionen von hochmolekularen nichtionischen oder anionischen Polymeren bekannt, die durch Polymerisation der Monomeren in einer gesättigten wässrigen Salzlösung unter Zusatz eines anionischen, wasserlöslichen Polymerstabilisators hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylamid und/oder Acrylsäure. Geeignete Polymerstabilisatoren sind beispielsweise anionisch geladene wasserlösliche Polymere mit einer Molmasse von 100 000 bis 5 Millionen. Sie werden in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Dispersion, eingesetzt. Während der Polymerisation muß ein pH-Wert in dem Bereich von 2 bis 5 eingehalten werden.

Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren, die anorganische Salze in gelöster Form enthalten, können beispielsweise nicht als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, verwendet werden, weil die anorganischen Salze die Viskosität des zu verdickenden Systems stark erniedrigen. Diese Eigenschaft ist als "salt poisonig effect" bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, bei deren Herstellung keine stabilisierend wirkenden anorganischen Salze eingesetzt werden müssen, so dass die entstehenden Dispersionen praktisch frei von solchen Salzen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart min-

destens eines Stabilisators, wenn man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 5 (a) Ppropäpolymerivate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerivate aus Alkylpolyalkylen glykolacrylaten oder Alkylpolyalkylen glykol-methacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
Polyalkylen glykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen
10 endgruppenverschlossene Polyalkylen glykole,

und

- 15 (b) hydrolysierte Copolymerivate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Malto-dextrin

20 als Stabilisator durchführt.

- Als anionische Monomere kommen beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃-bis C₅-Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure,
25 Maleinsäure oder Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Zu den bevorzugt eingesetzten anionischen Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamidomethylpropansulfonsäure. Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polymeraten auf Basis von Acrylsäure. Die anionischen Monomeren können entweder allein zu Homopolymeraten oder auch in Mischung untereinander zu Copolymeraten polymerisiert werden. Beispiele hierfür sind die Homopolymerate der Acrylsäure oder Copolymerate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.
30 Die Polymerisation der anionischen Monomeren kann jedoch auch in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchgeführt. Diese Monomeren können nichtionisch sein oder aber eine kationische Ladung tragen. Beispiele für solche Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-
35 Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylate, Dialkylami-
40

- nopropyl(meth)acrylate, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol und quaterniertes Vinylimidazol. Basische Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat, können sowohl in Form der freien Basen als auch in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die
- 5 Comonomeren werden bei der Herstellung der anionischen Polymerisate beispielsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die entstehenden Polymeren wasserlöslich sind
sche Ladung aufweisen. Bezogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren beträgt die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comono-
meren z.B. 0 bis 99, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%.
- 10 Bevorzugte Copolymere sind beispielsweise Copolymerivate aus 25 bis 90 Gew.-%
Acrylsäure und 75 bis 10 Gew.-% Acrylamid.
- Die Polymerisation kann zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durch-
15 geführt werden. Man erhält dann Copolymere mit einer höheren Molmasse als beim
Polymerisieren der anionischen Monomeren in Abwesenheit eines Vernetzers. Ver-
netzte Copolymere haben ein hohes Wasseraufnahmevermögen. Sie sind beispiels-
weise als Verdickungsmittel für wässrige Systeme wie Papierstreichmassen, einsetz-
bar. Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die über mindestens
20 zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül verfügen. Solche Verbin-
dungen werden beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Polyacrylsäuren wie su-
perabsorbierenden Polymeren eingesetzt, vgl. EP-A-0 858 478. Beispiele für Vernetzer
sind Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-
Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte
25 zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylengly-
koldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Diacrylate oder Dimethacrylate
von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 300 bis 600, ethoxylierte Tri-
methylenepropantriacylate oder ethoxylierte Trimethylenepropantrimethacrylate, 2,2-
Bis(hydroxymethyl)butanoltrimethacrylat, Pentaerythritriacrylat, Pentaerythrittetraacry-
30 lat und Triallylmethylammoniumchlorid. Falls bei der Herstellung der anionischen Dis-
persionen Vernetzer eingesetzt werden, so betragen die jeweils verwendeten Mengen
an Vernetzer beispielsweise 0,0005 bis 5,0, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, be-
zogen auf die bei der Polymerisation insgesamt eingesetzten Monomeren.
- 35 Bei der Polymerisation verwendet man üblicherweise Initiatoren, die unter den Reak-
tionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispiels-
weise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Redoxkatalysatoren und Azover-
bindungen wie 2,2-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid, 2,2-
Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2-
40 Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid). Die Initiatoren werden in den bei der Polyme-

risation üblichen Mengen eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die Polymerisation jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

- 5 Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren haben eine Polymerkonzentration von beispielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%. Sie enthalten erfindungsgemäß mindestens zwei unterschiedliche Gruppen der obengenannten Polymeren (a) und (b) zur Stabilisierung der bei der Polymerisation entstehenden anionischen
- 10 Polymeren. Die Menge an Stabilisatoren (a) und (b) in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Die wässrigen Dispersionen haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 4,5 Viskositäten in dem Bereich von 200 bis 20 000 mPas, vorzugsweise 200 bis 12 000 mPas, bevorzugt 200 bis 6 000 mPas (gemessen
- 15 in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 6, 100 UpM).

Unvernetzte anionische Polymerisate der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen haben in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 10 000 bis 15 000 000 g/mol, bevorzugt 50 000 bis 10 000 000 g/mol, gemessen mit GPC (Gel Permeation Chromatography, gemessen gegen eine Polyacrylsäure-Standard) und FFF (Field Flow Fractionation). Für vernetzte anionische Polymerisate ist das Molekulargewicht auf diese Weise nicht bestimmbar. Das Molekulargewicht ist dabei abhängig von der eingesetzten Menge des Vernetzers bzw. des Verzweigungsgrades der Polymerisate und kann demzufolge auch außerhalb der genannten Bereiche für unvernetzte Polymerisate liegen.

Als Stabilisator der Gruppe (a) kommen bevorzugt wasserlösliche Ppropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure in Betracht. Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO-A-03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Auf 100 Gewichtsteile der Ppropfgrundlage ppropft man beispielsweise 10 bis 1000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylacetat. Bevorzugt setzt man als Ppropfgrundlage Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 1000 bis 100 000 ein.

Bevorzugt in Betracht kommende Stabilisatoren der Gruppe (a) sind außerdem Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Solche Verbindungen sind beispielsweise als Dispergiermittel für Zement bekannt. Sie werden hergestellt, indem

man zunächst Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an beispielsweise C₁- bis C₁₈-Alkohole mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert und diese Ester dann mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert. Die üblicherweise eingesetzten Copolymerisate enthalten beispielsweise 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis

- 5 35 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und 95 bis 40, vorzugsweise 90 bis 65 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten an (Meth)Acrylsäure. Sie haben meistens Molmassen M_w von 2000 bis 50 000, vorzugsweise 5000 bis 20 000. Diese Copolymerisate können in Form der freien Säuregruppen oder auch in vollständig oder teilweise neutralisierter Form bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden. Die Carboxylgruppen der Copolymerisate werden vorzugsweise mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisiert.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere (a) sind Polyalkylenglykole mit Molmassen M_n von 100 bis 100 000, bevorzugt von 300 bis 80 000, besonders bevorzugt von 600

- 15 bis 50 000 und insbesondere von 1 000 bis 50 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen M_n von 100 bis 100 000, bevorzugt von 300 bis 80 000, besonders bevorzugt von 600 bis 50 000 und insbesondere von 1 000 bis 50 000. Wasserlösliche Polymere werden beispielsweise in der oben zitierten WO-A-03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, 20 Zeile 9, beschrieben. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Blockcopolymere können Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten. Die OH-Endgruppen der Polyalkylenglykole können gegebenenfalls mit einer Methylgruppe verschlossen sein.

- 25 25 Die wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) werden beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion, bei der Herstellung der Dispersionen eingesetzt.

- 30 30 Als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) verwendet man vorzugsweise hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze. Die Alkylgruppe der Vinylalkylether kann beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Copolymerisate sind erhältlich 35 durch Copolymerisieren von Vinylalkylethern mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form 40 der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) sind wasserlösliche Stärken aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Peribond 970. Eine geeignete anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke. C*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin C 01915 für eine hydrolytisch abgebaute Kartoffelstärke. Von den genannten Stärken wird vorzugsweise Maltodextrin eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen enthalten die Polymeren der Gruppe (b) beispielsweise in Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Das Verhältnis der wasserlöslichen Polymeren der Gruppe (a) zu Polymeren der Gruppe (b) beträgt in den erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise 1 : 5 bis 5 : 1 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1.

Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymerisate enthalten vorzugsweise als Stabilisator eine Kombination aus

20 (a) mindestens einem Ppropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts M_N von 1000 bis 100 000 und

25 (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man folgende Kombination aus wasserlöslichen Polymeren:

30 (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolt-methacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und

35 (b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Weitere Kombinationen von Stabilisatoren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen von anionischen Polymerisaten sind beispielsweise Mischungen aus

- 5 (a) Polypropylenglykolen, Polyethylenglykolen und/oder Blockcopolymeren aus E-thylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten M_N von 300 bis 50 000 und/oder mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen ein- oder beidseitig endgruppenverschlossenen Polypropylenglykolen, Polyethylenglykolen und/oder Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid eines Molekulargewichts M_N von 300 bis 50 000

10 und

- (b) Maltodextrin.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten 15 anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, wobei man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen

- 20 (a) Pfropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylen glykolacrylaten oder Alkylpolyalkylen glykol-methacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
25 Polyalkylen glykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylen glykole,

und

- 30 (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Malto-
35 dextrin

als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 5 durchführt.

Man erhält stabile wässrige Dispersionen von anionischen Polymerisaten mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 200 µm, vorzugsweise 0,5 bis 70 µm. Bei pH-Werten unterhalb von 6 haben Dispersionen mit einem Gehalt an anionischen Polymeren von etwa 5 bis 35 Gew.-% eine relativ niedrige Viskosität. Verdünnt man sie aber auf einen Gehalt an anionischen Polymeren von 2 Gew.-%, so steigt die Viskosität der Mischung stark an. Bemerkenswert ist, dass sich die Viskosität von beispielsweise 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen in dem pH-Bereich von 7 bis 13 nur geringfügig ändert. So hat z.B. eine 2 gew.-%ige wässrige Lösung aus einer erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Polyacrylsäure-Dispersion

- 5 folgenden Viskositätsverlauf:
- 10

pH 7: 25 000 mPas

pH 8: 26 500 mPas

pH 9: 27 000 mPas

- 15 pH 10 : 27 000 mPas

pH 12,3 : 28 000 mPas

pH 13 : 27 500 mPas

20 Unvernetzte anionische Polymere lösen sich in Wasser, während die in Gegenwart von

Vernetzern hergestellten anionischen Polymeren stark quellen und ebenfalls die Viskosität des wässrigen Medium stark erhöhen. So haben beispielsweise 2 gew.-%ige wässrige Lösungen der anionischen Polymeren bei pH 7 eine Viskosität von 1000 bis 70 000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 6, bei 20°C).

- 25 Die wässrigen Dispersionen der anionischen Polymeren werden als Verdickungsmittel für wässrige Systeme verwendet, beispielsweise als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und als Zusatz zu wässrigen Farben wie Fassadenfarben. Außerdem sind Verwendungen in Pharmprodukten (Cremes, transdermale Systeme, Salben, Kapseln etc.), in Personal Care Produkten (Handseife,
- 30 Zahnpasta, Mundpflegeprodukte, Duschgele, Lotionen, Schampoos etc.), in Alkalibatterien sowie Air Care Produkten (beispielsweise Raumlufterfrischer) möglich. Sie werden außerdem in der Kosmetik eingesetzt, z.B. in haarkosmetischen Zubereitungen wie Conditioner oder Haarfestiger oder als Verdicker für Kosmetikformulierungen sowie für die Oberflächenbehandlung von Leder. Weiterhin ist eine Anwendung im Beschichtungsbereich, beispielsweise als Coating von Tabletten möglich.
- 35

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden beispielsweise als Verdickungsmittel eingesetzt. Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verdickungsmitteln sind einige Probleme verbunden, die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen

- 40 beseitigt werden konnten.

Verdickungsmittel bzw. Rheologie-modifizierungsmittel auf Basis von herkömmlichen Homopolyacrylaten fallen, bedingt durch das verwendete Herstellungsverfahren (in der Regel wird eine Fällungspolymerisation durchgeführt), in Form eines Feststoffes, vor-

- 5 zugsweise als Pulver an. In ihrer Anwendung als Verdickungsmittel besteht daher prinzipiell das Problem, diesen Feststoff wieder in eine Lösung zu überführen. Die Partikel müssen zunächst mit Lösungsmittel, bevorzugt ist Wasser mit einem pH < 7, besonders bevorzugt pH < 4, benetzt werden, um sie dann unter Einwirkung von hohen Scherkräften oder alternativ durch lange Rührzeiten in Lösung zu überführen. In der
10 Regel werden Verdickungsmittel bei der Herstellung von viskosen Flüssigformulierungen zu Anfang des Herstellprozesses im sauren Milieu gelöst und dann anschließend die weiteren Formulierungsbestandteile einformuliert. Eine Einarbeitung von Verdickern auf Basis von Homopolyacrylaten nach dem Stand der Technik in alkalischen Medien ist nicht möglich. Das Medium verdickt sofort, der pulvelförmige Verdicker bildet nur
15 sehr schwer lösliche Gelpartikel, die Einstellung einer definierten Viskosität ist so nicht möglich.

Beim Einbringen insbesondere alkalischer Formulierungsinhaltsstoffe in die Lösung des Verdickungsmittels steigt die Viskosität der Formulierung an, gegebenenfalls wird

- 20 der Formulierung eine Base (beispielsweise NaOH, KOH, Triethanolamin, organische oder anorganische Amine, etc.) zugegeben, um die Verdickungswirkung des Polyacrylates zu entfalten.

Man versucht in der Regel, alkalische Komponenten möglichst als letztes in die Formu-

- 25 lierung einzubringen, um im Prozess möglichst lange ein niederviskoses Produkt handhaben zu können. Alternativ kann die Viskosität auch durch Zugabe einer konzentrierten Lösung eines zuvor separat gelösten Verdickungsmittels eingestellt werden, wobei hier aufgrund der Lösungseigenschaften des Verdickungsmittels sowie der Viskosität dieser Verdickervormischung Grenzen gesetzt sind. Von Nachteil ist hierbei außerdem,
30 dass zusätzliche Anlagenteile (z.B. Vorrats-/Dosier-tank) notwendig sind. Eine generelles Problem ist, dass die Endviskosität der Formulierung variieren kann.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen als Verdickungsmittel bei der Herstellung von viskosen Flüssigformulierungen wird eine

- 35 bisher nicht gegebene Prozessfreiheit erreicht. Die Polymerdispersionen können im gesamten pH-Wertbereich zugesetzt werden, d.h. unabhängig von dem pH-Wert der Formulierung zum Zeitpunkt der Zugabe (siehe anwendungstechnische Beispiele 17-20 als Verdickungsmittel), wobei die Endviskosität bei Einsatz gleicher Inhaltsstoffe konstant ist. Die Verwendung unterschiedlicher Basen führt dabei bekanntermaßen zu
40 unterschiedlichen Viskositäten.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können einem zu verdickenden System im gesamten pH-Wertbereich zugesetzt werden.

- 5 Eine erfindungsgemäße wässrige Polyacrylatdispersion kann gleichermaßen in ein saures wie alkalisches Medium vorteilhafterweise unter Einwirkung nur geringer Scherkräfte gelöst werden.

10 Besonders vorteilhaft ist die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Polymerdispersion in eine alkalische Formulierung einarbeiten zu können. Verdickungsmittel auf Basis von Homopolyacrylaten nach dem Stand der Technik können insbesondere in letzterem Fall nur unter Einwirkung von sehr hohen Scherkräften und/oder langen Prozesszeiten (Rührdauer) sehr eingeschränkt verwendet werden. Aufgrund der guten Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen brauchen nur geringe Scherkräfte angewandt zu werden, d.h. es können Rührwerke wie Ankerrührer, Flügelrührer o.ä. eingesetzt werden. Aufwendige und teure Apparaturen mit hohen Scherkräften (z.B. Rotor-Stator-Mischsysteme) sind daher nicht notwendig. Hierdurch bedingt ist der Energieeintrag in die Formulierung deutlich reduziert. Ein mechanischer Abbau der Polymerketten und damit eine partielle Reduzierung der Viskosität wird dadurch vermieden.

- 20 Des weiteren ermöglicht die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen bei der Herstellung einer Formulierung im letzten Prozessschritt die exakte Einstellung der Produktviskosität. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass bis zu diesem Schritt die Viskosität niedrig ist und keine hohen Scherkräfte auf die Formulierung einwirken.
- 25 Damit ist zusätzlich die Einarbeitung von festen, auch mechanisch instabilen Formulierungsbestandteilen begünstigt.

30 Da ein mit erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen hergestelltes Verdickungsmittel problemlos auch in eine alkalische Produkt eingearbeitet werden kann, ist auch eine nachträgliche Korrektur der Produktviskosität möglich.

35 Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen haben des weiteren die vorteilhaften Eigenschaften, dass sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität hervorragend handhabbar und dosierbar sind und dass sie sich in dem zu verdickenden Medium sehr rasch lösen, wodurch Prozesszeiten reduziert werden können.

Prinzipiell eignen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für alle Arten von Produkten, bei denen die Einstellung eine definierten Rheologie von Bedeutung ist. Ohne sich auf die folgenden Anwendungen beschränken zu wollen, seien beispielhaft

genannt: Wasch- und Reinigungsmittel, Styling-Gele, Shampoos, Haarfärbemittel und Farben.

Eine weitere spezielle Anwendungsform der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersio-

- 5 nen der anionischen Polymeren liegt in der Herstellung von bedruckten flexiblen Substraten und insbesondere bedrucktem Textil, im Folgenden auch Textildruckverfahren genannt.

Zur Durchführung des Textildruckverfahrens kann man beispielsweise so vorgehen,

- 10 dass man mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Dispersion zu einer Pigmentdruckpaste, im Folgenden auch erfindungsgemäße Pigmentdruckpaste genannt, verarbeitet und danach nach an sich bekannten Methoden textile Substrate bedruckt.

Vorteilhaft stellt man erfindungsgemäße Pigmentdruckpasten unter durch Mischen von

- 15 mindestens einer erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion mit im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln und mindestens einem Pigment her. Die Farbtiefe stellt man vorteilhaft durch Abstimmen des Verhältnisses Pigment zu erfindungsgemäß eingesetzter wässriger Dispersion ein.

- 20 Pigment fügt man der erfindungsgemäßen Pigmentdruckpaste vorzugsweise in Form von Pigmentzubereitungen zu. Pigmentzubereitungen enthalten üblicherweise 20 bis 60 Gew.-% Pigment, weiterhin Wasser und eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen, beispielsweise einen oder mehrere Emulgatoren, beispielhaft seien mehrfach alkoxylierte C10-C30-Alkanole genannt.

- 25 Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt wählt man mindestens ein organisches Pigment und/oder Metallpigment aus.

- 30 Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- 40 - Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

13

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- 5 - Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 10 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 15 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260;
C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isovianthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 20 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 25 - Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- 30 - Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- 35 - C.I. Pigment Brown 22.

Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

Weitere geeignete Pigmente sind metallische Pigmente wie beispielsweise Goldbronze, Silberbronze, Iridinpigmente, Glitter.

Der mittlere Durchmesser von erfindungsgemäß eingesetztem Pigment liegt üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5 µm, bevorzugt im Bereich von 300 bis 500 nm.

Als Bindemittel kann man alle im Textildruck üblichen Bindemittel einsetzen, beispielsweise Bindemittel auf Basis von Polyurethanen und bevorzugt Bindemittel auf Acrylatbasis (Acrylatbinder). Bindemittel auf Acrylatbasis sind üblicherweise Copolymerisate von (Meth)acrylsäure einem oder mehreren mit (Meth)acrylsäure-C1-C10-Alkylester und gegebenenfalls weiteren Comonomeren wie beispielsweise (Meth)acrylnitril und Styrol, wobei die (Meth)acrylsäure mit beispielsweise Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak partiell oder vollständig neutralisiert sein kann.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben Bindemittel, insbesondere Bindemittel auf Acrylatbasis eine Glastemperatur Tg von mindestens 0°C, ermittelt beispielweise nach der Fox-Gleichung oder bestimmt nach DSC (Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry).

20 Das Verhältnis Pigment zu Bindemittel kann man in weiten Grenzen wählen. So ist es beispielsweise möglich, Pigment und Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 100 zu wählen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man das Verhältnis Pigment zu erfindungsgemäß eingesetzter wässriger Dispersion so ein, dass das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Feststoffanteile von 25 erfindungsgemäß eingesetzter wässriger Dispersion im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20 liegt.

Natürlich ist es auch möglich, zunächst Pigment und Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20 : 1 bis 10 : 1 vorzumischen und erst unmittelbar vor dem 30 Druck weiteres Bindemittel zuzumischen.

Weitere gängige Hilfsmittel für Pigmentdruckpasten im Textildruck sind aus Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnik bekannt, vergleiche beispielweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Stichwort: Textile Auxiliaries, Bd. A26, S. 286 ff. und 296 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996, und aus dem Textil-Hilfsmittel-Katalog, Konradin Verlag Robert Kohlhammer GmbH, D-70771 Leinfelden-Echterdingen. Als gängige Hilfsmittel seien Verdicker, Fixierer, Griffverbesserer, Entschäumer, Rheologieverbesserer, Säurespender und Emulgatoren beispielhaft genannt:

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Pigmentdruckpasten weiterhin Griffverbesserer, ausgewählt aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäure-C1-C10-Alkylestern. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Pigmentdruckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin® Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG®, Luprimol TX 4732 und Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäßen Pigmentdruckpasten als weitere Zusätze einen oder mehrere Emulgatoren. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykolether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® und Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft).

- 10 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmentdruckpasten kann man beispielsweise so vorgehen, dass man Wasser, gegebenenfalls einen Entschäumer, beispielsweise einen Entschäumer auf Silikonbasis verröhrt und unter Mischen, beispielsweise unter Rühren, mindestens ein Bindemittel zufügt. Danach kann man einen oder mehrere Emulgatoren und das oder die Pigmente zugeben.

- 15 20 Als nächstes kann man einen oder mehrere Griffverbesserer zugeben, beispielsweise eine oder mehrere Silikonemulsionen.

- Anschließend gibt man mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Dispersion hinzu und homogenisiert unter weiterem Vermischen, beispielsweise Rühren.
- 25 Eine typische erfindungsgemäße Pigmentdruckpaste enthält, jeweils pro Kilogramm erfindungsgemäßer Pigmentdruckpaste
5 bis 400 g, bevorzugt 10 bis 250 g Bindemittel, beispielsweise Acrylatbindemittel,
0 bis 100 g, bevorzugt 1 bis 5 g Emulgator,

- 30 1 bis 500 g, bevorzugt 3 bis 100 g der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen
0 bis 500 g, bevorzugt 0,1 bis 250 g, bevorzugt 0,5 bis 120 g Pigment,
gegebenenfalls weitere Hilfsmittel;
der Rest ist bevorzugt Wasser.

- 35 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Pigmentdruckpasten bei 20°C eine Viskosität im Bereich von 0,3 bis 4000 dPa·s, bevorzugt 20 bis 200 dPa·s und besonders bevorzugt 60 bis 100 dPa·s. Viskositäten lassen sich nach gängigen Methoden bestimmen, insbesondere beispielsweise mit einem Rotationsviskosimeter, beispielsweise dem Viscotester VT02 oder VT24 der Fa. Haake
Mess-Technik GmbH u. Co., Karlsruhe.

Pigmentdruck unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Pigmentdruckpaste kann man nach verschiedenen Verfahren durchführen, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die erfindungsgemäße

- 5 Pigmentdruckpaste mit einer Rakel presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Pigmentdruckverfahren unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Pigmentdruckpaste liefern bedruckte Substrate mit ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flexible Substrate und insbesondere Textilien, bedruckt nach dem Druckverfahren unter Verwendung mindestens einer erfindungsgemäßen Pigmentdruckpaste.

Zur Durchführung des Pigmentdruckverfahrens geht man bevorzugt so vor, dass man Textil mit mindestens einer erfindungsgemäßen Pigmentdruckpaste kontaktiert und im Anschluss daran trocknet.

- 15 Besonders bevorzugt geht man so vor, dass man vor der eigentlichen Trocknung erfindungsgemäß behandeltes Substrat vortrocknet, beispielsweise auf eine Restfeuchte im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-%.

- 20 Die Vortrocknung bzw. Trocknung lässt sich auf gängigen Apparaturen durchführen. So ist sie beispielsweise, wenn man textile Substrate zu behandeln wünscht, auf allen in der Textilindustrie üblichen Fixier- und Trocknungsaggregaten durchführbar. Geeignete Trocknungs- bzw. Vortrocknungstemperaturen sind beispielsweise 50 bis 300°C, bevorzugt 70 bis 180°C.

- 25 Danach kann man über einen Zeitraum von beispielsweise 10 Sekunden bis 60 Minuten, bevorzugt 0,5 Minuten bis 7 Minuten bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 300°C, bevorzugt 100 bis 160°C, besonders bevorzugt 110 bis 130°C thermisch behandeln. Polyamid, Polyester, Polyvinylchlorid, modifizierte Polyester, Polyestermixgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Polycarbonat behandelt man thermisch vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 250°C. Polypropylengewebe bevorzugt zwischen 80 und 130°C, bevorzugt 110 und 130°C. Dabei ist unter der Temperatur im Allgemeinen die Temperatur des Mediums zu verstehen, welches das zu behandelnde flexible Substrat umgibt.

- 30 35 Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 – 64 und 71 – 74 (1932) in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einer Konzentration von 0,1 Gew.-% und einem pH-Wert von 7 bestimmt.

Die Viskosität der Dispersionen wurde jeweils in einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 4 bei 20 UpM und einer Temperatur von 20°C gemessen. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in % Gewichtsprozent.

5 Beispiele

Die in den Beispielen erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen Polymeren hatten folgende Zusammensetzung:

10 Stabilisator 1: Propfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol des Molekulargewichts M_N 6000, Polymerkonzentration 20%

Stabilisator 2: Hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäure in Form der freien Carboxylgruppen, Polymerkonzentration 35%

15 Stabilisator 3: Copolymerisat aus Methylpolyethylenglykolmethacrylat und Methacrylsäure der Molmasse M_W 1500, Polymerkonzentration 40%

20 Stabilisator 4: Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 600

Stabilisator 5: Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 900

25 Stabilisator 6: einseitig mit einer Methylgruppe endgruppenverschlossenes Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 1000

Stabilisator 7: Blockcopolymer aus Polyalkylenglykolen mit einem Molekulargewicht M_n von 1000

30 Stabilisator 8: Maltodextrin (C-PUR01910, 100%ig)

Stabilisator 9: einseitig mit einer Methylgruppe endgruppenverschlossenes Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_N von 2000

In den Beispielen wurden folgende Polymerisationsinitiatoren verwendet:

35 Azostarter VA-044: 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid

Azostarter V-70: 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

Azostarter V-65: 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)

Beispiel 1

In einem 250 ml fassenden Vierhalskolben, der mit einem Teflonrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleitern

5 von Stickstoff

90,0 g Stabilisator 1,

51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man

10 innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure, erwärme die Mischung auf 50°C, fügte 0,03 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid (Azostarter VA-044) zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei 50°C. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 0,05 g Azostarter VA-044 versetzt und 1 Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 %. Sie
15 hatte einen pH-Wert von 4 und eine Viskosität von 5950 mPas. Das Polymerisat hatte einen K-Wert von 120,7. Durch Zugabe von Wasser zu der Dispersion wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt, die bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 2640 mPas hatte.

20 Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 3 bis 8 µm.

Beispiel 2

25 In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,

51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und unter Durchleitern von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.

30 Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärme die Mischung innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (Azostarter V-70) zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Dann gab man zur Nachpolymerisation 0,05 g Azostarter V-70 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 2700 mPas. Sie hatte einen pH-Wert von 4. Durch Zugabe von Wasser zu der wäßrigen Dispersion wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt. Sie hatte bei pH 7 eine Viskosität von 39000 mPas.

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 60 µm.

Beispiel 3

5

Beispiel 2 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man in der Polymerisationsapparatur

12,0 g Stabilisator 4

51,4 g Stabilisator 2 und

10 106,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorlegte und auf den Einsatz von Triallylamin verzichtete. Man erhielt eine wässrige Emulsion, die bei einem pH-Wert von 4 eine Viskosität von 2240 mPas hatte.

Beispiel 4

15

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur legte man

1,5 g Stabilisator 5

16,5 g Stabilisator 4

18,0 g Stabilisator 8 und

20 104,0 g vollständig entsalztes Wasser

vor, rührte die Mischung fortwährend mit 300 UpM und setzte innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure kontinuierlich zu. Dann stellte man den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von 30 g 32%iger Salzsäure von 4,5 auf 3 ein und erwärme die Emulsion auf eine Temperatur von 50°C. Nach Zugabe von 0,03 g Azostarter VA-044 polymerisierte man die Emulsion 5 Stunden bei 50°C, gab danach 0,05 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte noch 1 Stunde bei 50°C nach. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 208 mPas.

Beispiel 5

30

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man in der Polymerisationsapparatur eine Mischung aus

45,0 g Stabilisator 3

51,4 g Stabilisator 2 und

35 73,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorlegte. Man erhielt eine wässrige Emulsion mit einer Viskosität von 3650 mPas.

Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 3 bis 10 µm.

40

Beispiel 6

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,

5 51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und unter Durchleitern von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.

Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,22 g Pentaerythrittriallylether (70%ig) als Vernetzer und erwärme die

10 Mischung innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter V-70 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Dann gab man zur Nachpolymerisation 0,05 g Azostarter VA-044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 2900 mPas. Durch Zugabe

15 von Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf 7 wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt, die eine Viskosität von 10 000 mPas hatte. Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 70 µm.

Beispiel 7

20

In einem 250 ml fassenden Vierhalskolben, der mit einem Teflonrührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleitern von Stickstoff

90,0 g Stabilisator 1,

25 18,0 g Stabilisator 8 und

62,0 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure, erwärme die Mischung auf 50°C, fügte 0,03 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei 50°C.

30 Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 0,05 g Azostarter VA-044 versetzt und 1 Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 %. Sie hatte einen pH-Wert von 2 und eine Viskosität von 10500 mPas. Eine daraus durch Zugabe von Wasser hergestellte 2%ige Lösung hatte bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 2000 mPas. Die Teilchengrößenverteilung 35 der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 40 µm.

Beispiel 8

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,

5 51,4 g Stabilisator 2 und

28,6 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.

Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärme die Emulsion innerhalb

10 von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 50°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter

V-65 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 50°C.

Dann gab man zur Nachpolymerisation 0,05 g Azostarter VA-044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 60°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 3700 mPas. Sie hatte einen pH-Wert von 4. Durch Zu-

15 gabe von Wasser zu der wässrigen Dispersion wurde eine 2%ige wässrige Lösung her-

gestellt. Sie hatte bei pH 7 eine Viskosität von 29000 mPas. Die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Teilchen der Polymerdispersion betrug 5 bis 30 µm.

Beispiel 9

20

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

90,0 g Stabilisator 1,

45,7 g Stabilisator 2 und

34,3 g vollständig entsalztes Wasser

25 vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 300 UpM gerührt.

Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine Mischung aus 30 g Acrylsäure und 0,09 g Triallylamin als Vernetzer und erwärme die Mischung innerhalb von 5 bis 10 Minuten auf eine Temperatur von 40°C. Man gab dann 0,03 g Azostarter V-70 zu und polymerisierte die Mischung 5 Stunden bei einer Temperatur von 40°C.

30 Zur Nachpolymerisation setzte man 0,05 g Azostarter VA-044 zu und erhitzte die Dispersion eine Stunde auf eine Temperatur von 50°C. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 2300 mPas. Durch Zugabe von Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf 7 wurde eine 2%ige wässrige Lösung hergestellt, die eine Viskosität von 32 000 mPas hatte.

Beispiel 10

In der im Beispiel 1 angegebenen Apparatur legte man

18,0 g Stabilisator 9

5 18,0 g Stabilisator 8 und

90,0 g vollständig entsalztes Wasser

vor, rührte die Mischung fortwährend unter Durchleiten von Stickstoff mit 300 UpM und setzte innerhalb von 5 bis 10 Minuten 30 g Acrylsäure kontinuierlich zu. Dann stellte man den pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von 30 g 32%iger Salzsäure

10 von 4,5 auf 3 ein und erwärme die Emulsion auf eine Temperatur von 50°C. Nach Zugabe von 0,03 g Azostarter VA-044 polymerisierte man die Emulsion 5 Stunden bei 50°C, gab danach 0,05 g Azostarter VA-044 zu und polymerisierte noch 1 Stunde bei 50°C nach. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 320 mPas.

15 **Beispiel 11**

In der im Beispiel 1 angegebenen Vorrichtung wurden

63,0 g Stabilisator 7

9,0 g Stabilisator 8

20 400,0 g Wasser und

45,0 g Acrylsäure

vorgelegt und unter Durchleiten von Stickstoff mit einer Drehzahl von 100 UpM gerührt.

Zu dieser Lösung wurden 0,45 g Natriumpersulfat und 14,4 g Wasser zugegeben und

15 Minuten bei 25°C anpolymerisiert. Dann wurden 135 g Acrylsäure und 27 g Stabili-

25 sator 8 in 2 Stunden bei 25°C zugefahren. Gleichzeitig wurden 0,18 g Ascorbinsäure in 7 Stunden zugefahren. Anschließend wurde noch eine Stunde nachpolymerisiert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 800 mPas und einem pH-Wert von 1,5. Durch Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 5000 mPas.

30

Beispiel 12

In einem 2 l fassenden Vierhalskuben, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden unter Durchleiten von Stickstoff

35 257,0 g Stabilisator 1,

449,0 g Stabilisator 2 und

102,5 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lö-
sung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure, erwärme die Reak-
tions-

40 mischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 90 g Acrylsäure

und 1,5 g ethoxyliertes Trimethylenpropantriacrylat und zeitgleich startend eine Lösung von 0,15 g Azostarter VA-044 in 40 g Wasser zu, wobei letztere Lösung innerhalb von 4 Stunden zugegeben wurde. Nach Zulaufende wurde eine weitere halbe Stunde bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von 0,225 g Azostarter VA-044 eine 5 Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 15 Gew.-%, einer Viskosität von 5350 mPas und mit einem pH-Wert von 4,5. Durch Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 10900 mPas.

10

Beispiel 13

In der im Beispiel 12 angegebenen Vorrichtung wurden

257,0 g Stabilisator 1,

15 449,0 g Stabilisator 2 und

102,5 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure und 0,015 g Azostarter VA-044, erwärmt die Reaktionsmischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine

20 Lösung aus 90 g Acrylsäure und 1,5 g ethoxyliertes Trimethylenpropantriacrylat und zeitgleich startend eine Lösung von 0,135 g Azostarter VA-044 in 40 g Wasser zu, wobei letztere Lösung innerhalb von 4 Stunden zugegeben wurde. Nach Zulaufende wurde eine weitere halbe Stunde bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von 0,225 g Azostarter VA-044 eine Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Nach Abküh-

25 len auf Raumtemperatur erhielt man eine wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 15 Gew.-%, einer Viskosität von 5550 mPas und mit einem pH-Wert von 4,5. Durch Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 10300 mPas.

30 **Beispiel 14**

In der im Beispiel 12 angegebenen Vorrichtung wurden

257,0 g Stabilisator 1,

449,0 g Stabilisator 2 und

35 102,5 g vollständig entsalztes Wasser

vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure und 0,015 g Azostarter VA-044, erwärmt die Reaktionsmischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 90 g Acrylsäure und 1,5 g Triallylamin und zeitgleich startend eine Lösung

40 von 0,135 g Azostarter VA-044 in 40 g Wasser zu, wobei letztere Lösung innerhalb von

- 4 Stunden zugegeben wurde. Nach Zulaufende wurde eine weitere halbe Stunde bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von 0,225 g Azostarter VA-044 eine Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 15 Gew.-%, einer Viskosität von 10250 mPas und mit einem pH-Wert von 4,5. Durch Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 28500 mPas.

Beispiel 15

- 10 In der im Beispiel 12 angegebenen Vorrichtung wurden
257,0 g Stabilisator 1,
449,0 g Stabilisator 2 und
102,5 g vollständig entsalztes Wasser
15 vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure und 0,015 g Azostarter VA-044, erwärmt die Reaktionsmischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 75 g Acrylsäure, 15 g Methylmethacrylat und 1,5 g Triallylamin und zeitgleich startend eine Lösung von 0,135 g Azostarter VA-044 in 40 g Wasser zu, wobei
20 letztere Lösung innerhalb von 4 Stunden zugegeben wurde. Nach Zulaufende wurde eine weitere halbe Stunde bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von 0,225 g Azostarter VA-044 eine Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 15 Gew.-%, einer Viskosität von 5800 mPas und mit einem pH-Wert von 4,5. Durch
25 Zugabe von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 17500 mPas.

Beispiel 16

- 30 In der im Beispiel 12 angegebenen Vorrichtung wurden
257,0 g Stabilisator 1,
449,0 g Stabilisator 2 und
102,5 g vollständig entsalztes Wasser
vorgelegt und mit einer Drehzahl von 200 UpM 10 Minuten lang gerührt. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 10 Minuten 60 g Acrylsäure und 0,015 g Azostarter VA-044, erwärmt die Reaktionsmischung auf 60°C, fügte innerhalb von 3,5 Stunden eine Lösung aus 82,5 g Acrylsäure, 7,5 g Methylacrylat und 1,5 g Triallylamin und zeitgleich startend eine Lösung von 0,135 g Azostarter VA-044 in 40 g Wasser zu, wobei letztere Lösung innerhalb von 4 Stunden zugegeben wurde. Nach Zulaufende wurde eine weitere halbe Stunde bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde durch Zugabe von 0,225 g

Azostarter VA-044 eine Stunde bei 60°C nachpolymerisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 15 Gew.-%, einer Viskosität von 21900 mPas und mit einem pH-Wert von 4,5. Durch Zugebung von Wasser und Natronlauge wurde eine 2%ige Dispersion mit einem pH-Wert von 7 hergestellt. Die Viskosität der Dispersion betrug 23650 mPas.

Anwendungstechnische Beispiele als Verdickungsmittel

Beispiele 17 – 20

In je einem Becherglas wurde vollentionisiertes Wasser vorgelegt, dann in unterschiedlicher Reihenfolge die wässrige Dispersion gemäß Beispiel 12 (Wirkstoffgehalt 15 %) als Verdicker und Base zugegeben. Die genaue Reihenfolge ist in der Tabelle 1 dargestellt. Der pH Wert der Rezepturen betrug 10. Anschließend wurde mit einem Brookfield Viskosimeter DV-II (100 rpm, 20°C) die Viskosität der Formulierung bestimmt.

Tabelle 1

Beispiel	Formulierung – Zusammensetzung in der Reihenfolge der Zugabe	Viskosität [mPas]
17	96,4 % Wasser 3,3 % Dispersion gemäß Beispiel 12 0,3 % NaOH (100 %)	684 (Spindel 3)
18	96,4 % Wasser 0,3 % NaOH (100 %) 3,3 % Dispersion gemäß Beispiel 12	676 (Spindel 3)
19	62,6 % Wasser 3,3 % Dispersion gemäß Beispiel 12 34,1 % Triethanolamin (100 %)	1650 (Spindel 4)
20	62,6 % Wasser 34,1 % Triethanolamin (100 %) 3,3 % Dispersion gemäß Beispiel 12	1680 (Spindel 4)

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren erhältlich durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
 - (a) Ppropfpolymerisate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
Polyalkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole,
und
 - (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder einer wasserlöslichen Stärke aus der Gruppe kationisch modifizierter Kartoffelstärke, anionisch modifizierter Kartoffelstärke, abgebauter Kartoffelstärke und Maltodextrin
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Ppropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole und/oder Copolymerisate aus Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Methacrylsäure einsetzt.
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (a) Polyalkylenglykole mit Molmassen M_n von 100 bis 100 000, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole mit Molmassen M_n von 100 bis 100 000 einsetzt.
4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte

Copolymerisate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin einsetzt.

- 5 5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere der Gruppe (b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 10 6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- 15 (a) Ppropfpolymerisate von Vinylacetat auf Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts M_N von 1000 bis 100 000
und
(b) hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 20 7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere
- 25 (a) Copolymerisate aus Alkylpolyalkylen glykolacrylaten oder Alkylpolyalkylen glykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
30 und
(b) mindestens ein hydrolysiertes Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze einsetzt.
- 35 8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliche Polymere

- 5 (a) Polypropylenglykole, Polyethylenglykole und/oder Blockcopolymere aus E-thylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten M_N von 300 bis 50 000 und/oder mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen ein- oder beidseitig endgruppenverschlossenen Polypropylenglykolen, Polyethylenglykolen und/oder Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid eines Molekulargewichts M_N von 300 bis 50 000

10 und

10 (b) Maltodextrin einsetzt.

15 9. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Monomere monoethylenisch ungesättigte C₃-bis C₅-Carbonsäuren, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzt.

20 10. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durchführt.

25 11. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation der anionischen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Monomeren aus der Gruppe Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, Methacrylsäureestern von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Dialkylaminoethyl(meth)acrylaten, Dialkylaminopropyl(meth)acrylaten, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylimidazol und quaterniertem Vinylimidazol durchführt.

30 12. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der radikalischen Polymerisation Acrylsäure in Abwesenheit von anderen Monomeren einsetzt.

35 13. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Vernetzers durchgeführt wird.

40 14. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Triallylamin, Pentaerythrittriallether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verester-

te zweiwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen, ethoxylierte Trimethylolpropantriacylate, ethoxylierte Trimethylolpropantrimethacrylate, Pentaerythritriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und/oder Triallylmethylammoniumchlorid einsetzt.

- 5 15. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten anionischen Monomeren durch radikalische Polymerisation der Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polymeren der Gruppen
10
- (a) Propfpolymerate von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyethylenglykolen, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyethylenglykole,
Copolymerate aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten oder Alkylpolyalkylenglykolmethacrylaten und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
15 Polyalkylenglykole, ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole,
und
20
- (b) hydrolysierte Copolymerate aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid in Form der freien Carboxylgruppen und in Form der zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisierten Salze und/oder Maltodextrin
25 als Stabilisator bei pH-Werten in dem Bereich von 1 bis 13 durchführt.
16. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 14 als Verdickungsmittel für wässrige Systeme.
30
17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion einem zu verdickenden System im gesamten pH-Wertbereich zugesetzt werden kann.
- 35 18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrigen Dispersionen als Zusatz zu Papierstreichmassen, als Verdickungsmittel für Pigmentdruckpasten und für wässrige Farben, als Verdickungsmittel für Kosmetikformulierungen und für die Oberflächenbehandlung von Leder einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F291/06 C08F251/00 C08F265/00 C08F283/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 380 600 A (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19 April 1983 (1983-04-19) cited in the application column 5, lines 55-65; examples 1,2,15,27 -----	1,3, 9-11,15
X	WO 93/21244 A (RAISION TEHTAAT OY AB ; HAMUNEN ANTTI (FI); ANTTILA MIKA (FI); NURMI K) 28 October 1993 (1993-10-28) example 1 -----	1,15
X	US 5 227 446 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13) claims; examples -----	1,15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2004

Date of mailing of the international search report

22/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

Rest Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008011

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4380600	A 19-04-1983		JP 1439559 C JP 55000721 A JP 62005170 B DE 2924663 A1 FR 2429225 A1	19-05-1988 07-01-1980 03-02-1987 20-12-1979 18-01-1980
WO 9321244	A 28-10-1993		FI 921752 A AT 169940 T CA 2117750 A1 DE 69320495 D1 DE 69320495 T2 EP 0705285 A1 ES 2122000 T3 WO 9321244 A1 US 5677374 A	17-10-1993 15-09-1998 28-10-1993 24-09-1998 29-04-1999 10-04-1996 16-12-1998 28-10-1993 14-10-1997
US 5227446	A 13-07-1993		DE 4003172 A1 AU 628712 B2 AU 7017291 A CA 2034943 A1 DE 59107176 D1 EP 0441197 A2 ES 2081377 T3 JP 4356513 A	08-08-1991 17-09-1992 08-08-1991 04-08-1991 15-02-1996 14-08-1991 01-03-1996 10-12-1992

Rest Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008011

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F291/06 C08F251/00 C08F265/00 C08F283/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 380 600 A (HOSODA YOSHIKAZU ET AL) 19. April 1983 (1983-04-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeilen 55-65; Beispiele 1,2,15,27 -----	1,3, 9-11,15
X	WO 93/21244 A (RAISION TEHTAAT OY AB ; HAMUNEN ANTTI (FI); ANNTILA MIKA (FI); NURMI K) 28. Oktober 1993 (1993-10-28) Beispiel 1 -----	1,15
X	US 5 227 446 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13) Ansprüche; Beispiele -----	1,15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
15. Oktober 2004	22/10/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wirth, M

Rest Available Copy

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4380600	A	19-04-1983		JP 1439559 C		19-05-1988
				JP 55000721 A		07-01-1980
				JP 62005170 B		03-02-1987
				DE 2924663 A1		20-12-1979
				FR 2429225 A1		18-01-1980

WO 9321244	A	28-10-1993		FI 921752 A		17-10-1993
				AT 169940 T		15-09-1998
				CA 2117750 A1		28-10-1993
				DE 69320495 D1		24-09-1998
				DE 69320495 T2		29-04-1999
				EP 0705285 A1		10-04-1996
				ES 2122000 T3		16-12-1998
				WO 9321244 A1		28-10-1993
				US 5677374 A		14-10-1997

US 5227446	A	13-07-1993		DE 4003172 A1		08-08-1991
				AU 628712 B2		17-09-1992
				AU 7017291 A		08-08-1991
				CA 2034943 A1		04-08-1991
				DE 59107176 D1		15-02-1996
				EP 0441197 A2		14-08-1991
				ES 2081377 T3		01-03-1996
				JP 4356513 A		10-12-1992
